

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3114097号

(P3114097)

(45) 発行日 平成12年12月4日(2000.12.4)

(24) 登録日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38
	3/48	3/48
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06
		G

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平10-376430	(73) 特許権者	508094020 イクセルシス・ゲゼルシャフト・ミツ ト・ベシユレンクテル・ハフツング ドイツ連邦共和国キルヒハイムノテック ーナーベルン・ノイエ・シユトラーセ95
(22) 出願日	平成10年12月4日(1998.12.4)	(72) 発明者	ライネル・アウテンリート ドイツ連邦共和国エルバツハ・エルレン バツハシユトラーセ38
(65) 公開番号	特開平11-263601	(72) 発明者	シユテフアン・ボーネベルク ドイツ連邦共和国ブラウシュタイン・ハ ウプトシユトラーセ3
(43) 公開日	平成11年9月28日(1999.9.28)	(72) 発明者	アンドレアス・クリステン ドイツ連邦共和国ケール・ケール4
審査請求日	平成10年12月4日(1998.12.4)	(74) 代理人	100062317 弁理士 中平 治
(31) 優先権主張番号	1 9 7 5 4 0 1 2 . 0		
(32) 優先日	平成9年12月5日(1997.12.5)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
		審査官	安南 英佐子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭化水素の水蒸気改質装置

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 積層板形式及び／又は管群形式の反応装置構造単位が、蒸発器(1)、予備改質装置(2, 3)、主改質器(4)、CO除去装置(5, 6)及び触媒バーナ装置(7, 8)をまとめられて含み、蒸発器(1)が触媒バーナ装置(7, 8)と、主改質器(4)が触媒バーナ装置(7, 8)と、また予備改質装置(2, 3)がCO除去装置(5, 6)と、異なる装置を互いに隔離する伝熱隔壁を介して、それぞれ熱接触していることを特徴とする、炭化水素の水蒸気改質装置。

【請求項2】 触媒バーナ装置が少なくとも2つの触媒バーナ(7, 8)を含み、蒸発器(1)が第1の触媒バーナ(7)と共に、また主改質器(4)が第2の触媒バーナ(8)と共に、熱交換器構造を持つそれぞれ1つのモジュール(9, 19)を形成していることを特徴とす

2

る、請求項1に記載の装置。

【請求項3】 予備改質装置が第1の予備改質段(2)及びこの後に接続される第2の予備改質段(3)を含み、CO除去装置がCOシフト段(5)及びCO酸化段(6)を含み、CO酸化段(6)が第1の予備改質段(2)と共に、またCOシフト段(5)が第2の予備改質段(3)と共に、熱交換器構造を持つそれぞれ1つのモジュール(12, 16)を形成していることを特徴とする、請求項1又は2に記載の装置。

【請求項4】 蒸発器バーナモジュール(9)、CO酸化段ー予備改質段モジュール(12)、COシフト段ー予備改質段モジュール(16)及び主改質器バーナモジュール(19)が、この順序で並んで設けられていることを特徴とする、請求項2又は3に記載の装置。

【請求項5】 熱絶縁素子(24, 25, 26)が、並

(2)

特許 9114097

3
んでいるモジュール(9, 12, 16, 19)の間に設けられていることを特徴とする、請求項4に記載の装置。

【請求項6】 CO酸化段—予備改質段モジュール(12)及び/又はCOシフト段—予備改質段モジュール(16)に加熱通路が設けられ、触媒バーナ装置(7, 8)の燃焼廃ガスがこれらの加熱通路を通ることができることを特徴とする、請求項3～5の1つに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化水素の水蒸気改質装置に関する。このような装置は、例えば燃料電池で運転される自動車における移動使用の際、液体で携行されるメタノールの水蒸気改質に使用され、それにより比較的大きい水素貯蔵装置を必要とすることなく、燃料電池に必要な水素を提供する。この使用事例のために装置のこじんまりした構造が要求され、この構造は比較的僅かな重量及びできるだけ僅かな費用で実現される。更に自動車に使用するために、負荷変化への装置の速やかな反応が望まれ、そのために再びこじんまりした構造が有利である。このような移動装置の別の望ましい性質は、高い効率及び僅かな制御及び調整の費用であり、それによりシステムの高い信頼性が得られる。

【0002】

【従来の技術】最初にあげた種類の装置は既に公知であり、こじんまりした構造を得るため、特定の装置構成要素はそれぞれ共通な部材にまとめられている。特開昭62-138306号公報、特開昭63-21203号公報及び特開昭63-40701号公報には改質装置が記載され、改質反応を行う改質器及び前に接続される蒸発器は共通な反応器部材にまとめられ、更にこの反応器部材にバーナが付属し、このバーナにおいて燃料が発火しながら燃焼せしめられて、蒸発器を直接加熱する。付加的にバーナの高温の燃焼廃ガスにより改質器を加熱することもできる。

【0003】米国特許第5516344号明細書に開示されている改質装置では、改質器がこの後に接続されているCOシフト変換器と共に共通な部材にまとめられ、この部材に付属するバーナが、供給される可燃混合物を発火しながら燃焼させる。高温の燃焼廃ガスにより、とりわけ改質器及びCOシフト変換器が加熱される。

【0004】特開平7-126001号公報には、最初にあげた種類の装置が記載され、積層板形式の反応器構造単位を含んでいる。この反応器構造単位は、蒸発器、改質器及びCO酸化器をまとめており、これら3つの装置構成要素は積層体の横方向に連続的に前後して、次の板層の第1の群の形で設けられている。蒸発器の前にバーナが接続され、供給される混合物がこのバーナにおいて発火しながら燃焼せしめられる。高温の燃焼廃ガ

4
ス改質ガス流に対して並列に、第1群の板層と交代し、かつ熱交換器構造をなす積層板の次の板層の第2群を通して導かれ、それにより蒸発器、改質器及びCO酸化器を加熱する。

【0005】米国特許第4746329号明細書には、半径方向に順次に続く複数の環状空間から成る円筒構造のメタノール改質反応器が開示されている。反応器円筒の下側には、触媒バーナにより形成することができるバーナ装置がある。高温のバーナ廃ガスは半径方向に最も外側の環状空間を通して上方へ導かれ、それから半径方向内側に隣接する環状空間へ転向され、そこで半径方向内側に続く改質環状空間と熱接触する。改質空間の上部は、燃焼ガスを導く外側の環状空間を越えて延びているので、この範囲に層低い運転温度が存在する。この低温の改質空間範囲はCOシフト装置として役立つ。改質空間の内側には蒸発器環状空間が続き、一方この環状空間は半径方向内方へ円筒状芯を介して内側の温度調節空間に隣接し、燃焼ガスが下部円筒範囲にあって外側から2番目の環状空間を下方へ通った後、この温度調節空間へ転向される。バーナ装置用の燃料として、燃料電池システムの水素含有陽極ガスが用いられる。従って燃焼廃ガスは水蒸気を含み、円筒上端面から燃焼廃ガスが出た後、水蒸気の少なくとも一部が蒸発器へ供給される。

【0006】ドイツ連邦共和国特許出願公開第3803080号明細書から炭化水素含有装入物質から水素、一酸化炭素及び二酸化炭素を含む合成ガスを製造する改質装置、及びこのための運転方法が公知であり、装入物質はまず少なくとも1段の一次改質を受け、それから部分酸化を受け、続いて更に二次改質を受け、続いて一酸化炭素変換を受ける。その際発熱一酸化炭素変換の発熱は一次蒸気改質のために利用され、そのため適当な改質段とCO変換段が伝熱隔壁を介して熱接触している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】僅かな制御及び調整の費用で比較的高い効率を持ちかつ燃料電池で運転される自動車における移動使用のためにも充分な動的性質を持ちかつ比較的僅かな費用で非常にこじんまり構成される、最初にあげた種類の装置を提供することが、技術的問題として本発明の基礎になっている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、請求項1の特徴を持つ装置の提供によってこの問題を解決する。この装置は積層板形式又は管群形式又は両方の形式から組合わされる形式の反応装置構造単位を含み、この構造単位が少なくとも1つの蒸発器、予備改質装置、主改質器、CO除去装置及び触媒バーナ装置をまとめられた形で含んでいる。これらの構成要素の存在により、改質反応が高い効率で行われ、改質ガスに含まれる一酸化炭素の濃度は、CO除去装置により所望の値に限定することができ、共通な反応装置構造単位内にこれらの装置構成要

(3)

特許 3114097

5

素をまとめて形成することにより、装置の高い動的性質の前提条件が得られるので、例えば自動車の運転にとって典型的であるように、負荷変動に満足できるやり方で反応することができる。更に蒸発器が触媒バーナ装置と、主改質器が触媒バーナ装置と、また予備改質装置がCO除去装置と、異なる装置を互いに隔離する伝熱隔壁即ち伝熱板壁を介して、それぞれ熱接触していることによって、装置の運転性能が更に有利に影響を受ける。

【0009】

【発明の実施の形態】請求項2に従って発展される装置では、バーナ装置が少なくとも2つの触媒バーナを含み、これらのバーナのうちの一方が蒸発器と、また他方が主改質器と、熱交換器構造を持つそれぞれ1つのモジュールを形成しながら、熱接触している。蒸発器-バーナ構成要素及び主改質器-バーナ構成要素のためのモジュール構造は、反応装置構造単位の融通性のあるモジュール構成を助長する。

【0010】請求項3に従って発展される装置では、予備改質装置がCO除去装置と同様に2つの予備改質段を含み、CO除去装置はCOシフト段とこの後に接続されるCO酸化段から構成されている。その際CO酸化段は第1の予備改質段と、またCOシフト段は第2の予備改質段と、熱交換器構造を持つそれぞれ1つのモジュールを形成している。このモジュール構造は、請求項2に従って構成される装置の蒸発器-バーナモジュール及び主改質器-バーナモジュールと共に使用する際、反応装置構造単位従って装置全体のこじんまりしたモジュール構成を高度に助長する。このモジュール構造の別の構成では、関係する4つのモジュールは、請求項4に従って並んで設けられている。これらの手段の別の構成では、請求項5に従って、熱絶縁隔離素子がそれぞれ順次に続くモジュールの間に設けられている。

【0011】請求項6に従って発展される装置では、CO酸化段-予備改質段モジュール及び/又はCOシフト段-予備改質段モジュールに加熱通路が設けられ、これらのモジュールを積極的に加熱するため、触媒バーナ装置の高温の燃焼ガスをこの加熱通路に通すことができる。

【0012】本発明の有利な実施例が図面に示されており、以下に説明される。

【0013】

【実施例】図1に概略的に示す積層板形式の反応装置構造単位は、燃料電池に必要な水素を液体で携行されるメタノールから生成するために、炭素水素の水蒸気改質装置特に燃料電池で運転される自動車における移動使用の際メタノールの水蒸気改質用移動装置の中央部分として適している。蒸発器1、この後に接続されかつ第1の予備改質段2及びこの後に接続される第2の予備改質段3を持つ予備改質装置、この第2の予備改質段3に続く主改質器4、主改質器の後に接続されかつCOシフト段5

6

及びこの後に接続されるCO酸化段6から成るCO除去装置、及び2つの触媒バーナ7、8から成るバーナ装置が、反応装置構造単位にまとめられている。

【0014】触媒バーナ7の1つと蒸発器1は、これらの装置構成部分が適当な蒸発器-バーナモジュール9により形成され、このモジュールが熱交換器構造の積層板構造を持ち、蒸発器1の複数の平行な層とバーナ7の複数の平行な層とが交互の順番で設けられ、それによりそれぞれ1つの伝熱板壁を介して熱接触していることによって、互いに熱接触している。蒸発器-バーナモジュール9は、平行なバーナ層へ至る付属の分配通路を持つバーナ入口10と、メタノール及び水を平行な蒸発器層へ供給する付属の分配通路を持つ蒸発器入口11とを持っている。

【0015】蒸発器-バーナモジュール9には、再び熱交換器構造の積層板構造を持つCO酸化段-予備改質モジュール12が続き、2群の互いに平行なそれぞれ次の次の板層が伝熱板壁を介して接触している。その際一方の群の次の板層は第1の予備改質段2に属し、他方の群の次の板層はCO酸化段6である。それに合わせてCO酸化段-予備改質モジュール12は、CO酸化段6用の付属する分配通路を持つ空気入口13と、付属する集合通路を持ちCO酸化段6からの排気用改質ガス出口14とを持ち、空気入口13及び改質ガス出口14は蒸発器-バーナモジュール9を貫通している。更に蒸発器側集合通路及び予備改質側分配通路との接続通路15が、蒸発器1から第1の予備改質段2へ通じている。

【0016】CO酸化段-予備改質モジュール12には同様にCOシフト段-予備改質モジュール12が続き、このモジュールも同様にそれぞれの板壁を介して交互に熱接触する2群の板層から成る熱交換器構造の積層板として構成されている。その際次の次の板層の一方の群は第2の予備改質段3を形成し、次の次の板層の他方の群はCOシフト段5を形成している。適当な入口側集合通路及び出口側分配通路との接続通路17は、第1の予備改質段の出口から第2の改質段3の入口へ通じ、別の接続通路18がCOシフト段5の出口からCO酸化段6の入口へ通じている。

【0017】COシフト段-予備改質モジュール16には、再び2群の次の次の板層が適当な板壁を介して互いに熱接触する熱交換器構造の積層板構成の形で、改質器-バーナモジュール19が続いている。次の次の板層の一方の群は主改質器4を形成し、次の次の板層の他方の群は触媒バーナ8を形成している。改質器-バーナモジュール19には接続通路20が付属して、蒸発器側バーナ7の出口側から改質器側バーナ8の入口側へ通じ、その際中間にあるモジュール12及び16を通過する。接続通路20により両方の触媒バーナ7、8が直列接続される。接続通路20へ開口する入口20aを介して、更に酸素含有ガス及び場合によっては改質器側バーナ8用

(4)

特許 3114097

7

の燃料も接続通路 20へ配分添加することができる。燃焼廃ガスは、付属する集合通路を持つ廃ガス出口 21を経て改質器側触媒バーナ 8から出る。入口側集合通路と出口側分配通路との接続通路 22は、主改質器 4からCOシフト段 5へ通じ、入口側集合通路及び出口側分配通路との別の接続通路 23は、第2の予備改質段 3から主改質器 4へ通じている。

【0018】図2は、図1の構造にほぼ一致する構造を持つ別の反応装置構造単位を示し、機能的に同じ素子には同じ符号が使用されている。図2の反応装置構造単位は、図1の反応装置構造単位とは、種々のモジュール 9, 12, 16, 19が直接隣接しているのではなく、それぞれ1つの熱絶縁板 24, 25, 26を介して隣接しているという点で、相違している。それにより蒸発器-バーナモジュール 9はCO酸化段-予備改質器モジュール 12から、このCO酸化段-予備改質器 12はCOシフト段-予備改質器モジュール 16から、このCOシフト段-予備改質器モジュール 16は改質器-バーナモジュール 19から、熱的に分離されている。

【0019】明かなように図1及び2の両方の反応装置構造単位は、メタノール又は他の炭化水素を高い効率で水蒸気改質するために有利な蒸発器 1、2段予備改質装置 2, 3、主改質器 4、2段CO除去装置 5, 6及び蒸発器 1及び主改質器 4用のそれぞれ1つの触媒バーナ 7, 8の形のすべての構成要素を同時にまとめながら、特にこじんまりした構造を持っている。各モジュール 9, 12, 16, 19は個々に規定可能な数の板層から構成できるので、簡単な変更によりそれぞれの使用事例への最適な適応が可能であり、反応装置構造単位にまとめられる装置構成要素の各々のために異なる出力等級が実現可能である。積層板形式の図示した各モジュール 9, 12, 16, 19のほかに、1つ又は複数のモジュール 9, 12, 16, 19のために管群形式の機能的に同じモジュールの使用も可能である。

【0020】積層板内で一方の装置構成要素のそれぞれ1つの板層がモジュールの他方の装置構成要素の板層と交代し、従って両方の構成要素の板層の数がほぼ 1:1であるようなモジュール 9, 12, 16, 19の図示した構成の代わりに、両方の装置構成要素の板層数の任意の異なる比を持つ変ったモジュールを必要に応じて使用可能である。

【0021】図1及び2に示す反応装置構造単位の別の変更は、CO除去装置内に、多段に構成されるCO酸化器を設けることである。図示しない別の変形例ではCO酸化段-予備改質段モジュール 12及び/又はCOシフト段-予備改質段モジュールに 16に加熱板層がまとめられ、触媒バーナ装置 7, 8の高温廃ガスを通されることができる。

【0022】反応装置構造単位のこじんまりした構造

は、燃料供給場所を持たず、僅かな表面のため比較

8

的小さい熱損失しか示さない。装置の高い効率が生じ、CO酸化段 6及びCOシフト段 5の廃熱が改質器段 2, 3の加熱に利用されることもこの高い効率に寄与する。積層板の配置及び装置の種々の機能要素の配置により、装置の制御及び調整の費用を少なく保つと同時にシステムの高い信頼性を保証する自己調整機構が作用する。反応装置構造単位の僅かな容積及び短いガス流路により、反応装置構造単位従って装置全体は、比較的高い動的性質、及び典型的な早い負荷変動のため燃料電池で運転される自動車における移動使用のためにも望まれるように、低温始動の際速やかな加熱性能を持っている。なぜならば、反応装置構造単位の全重量は比較的小さく、更に加熱素子は触媒バーナの形でまとめられているからである。モジュール構造は、装置のそのつど望まれる出力への簡単な高段階づけを可能にする。

【0023】図3は、図1及び2の反応装置構造単位において蒸発器-バーナモジュール 9及び類似の構造で他のモジュールに使用可能な熱交換器板 27の平面図を示している。板の対向する短辺にはそれぞれ3つの開口 28, 29, 30, 31, 32, 33が設けられ、積層方向に順次に続く板のそれぞれ同じ位置の開口は、適当な入口通路又は出口通路又は分配通路又は集合通路を形成しながら一直線に重なっている。図3の板 27では、対向する開口の中央の対 29, 32は例えば蒸発器 7の適当な集合通路又は分配通路の一部を形成し、流体入口又は流体出口として機能する。その際流体は入口を経て板 27の面へ達し、そこで板に設けられる支持兼分配構造片 34に沿って反対側の出口まで流れ、板の他方の側に沿って流れる媒体例えば高温バーナ廃ガスと熱接触する。図3に太い枠で示されている他の開口 28, 30, 31, 33及び板縁 35は気密な結合部を形成し、これらの結合部により積層板にある他の媒体は関係する板層を通過することができる。これらの開口 28, 30, 31, 33は例えばバーナ入口 10、改質ガス出口 14、CO酸化段 2用の空気入口 13、又は蒸発器側バーナ 7から改質器側バーナ 8への接続通路 20の一部であってもよい。

【0024】図4は、積層板構造を持つ図1のこじんまりした反応装置構造単位を平面図で示し、ここには積層端部にある2つの入口又は出口 36, 37及び反対側積層端部にある別の入口又は出口 38が認められる。更にその積層板構造へ入り込む部分は、適当な入口通路又は出口通路又は分配通路又は集合通路 39, 40, 41を形成するために破線で示されている。更に内部接続通路 42の1つが破線で示されている。残りの入口及び出口も同様に積層端部で開口し、図4において図示した入口又は出口 36, 37, 38により覆われている。

【図面の簡単な説明】

【図1】炭化水素の水蒸気改質装置用の積層板形式の反応装置構造単位の概略縦断面図である。

(5)

特許 3114097

9

10

【図2】炭化水素の水蒸気改質装置用の積層板形式の別の反応装置構造単位の概略縦断面図である。

【図3】図1及び2の反応装置構造単位に使用可能な個別板の平面図である。

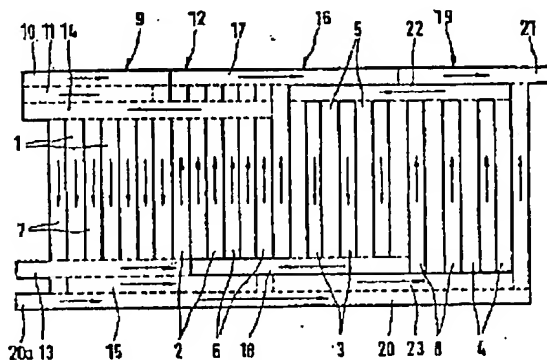
【図4】図1に従って構成される反応装置構造単位の平面図である。

* 【符号の説明】

- | | |
|--------|--------|
| 1 | 蒸発器 |
| 2, 3 | 予備改質装置 |
| 4 | 主改質器 |
| 5, 6 | CO除去装置 |
| * 7, 8 | バーナ装置 |

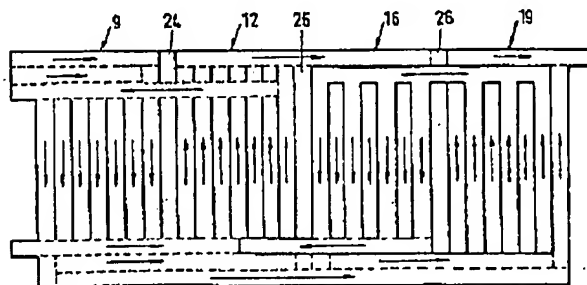
【図1】

Fig.1



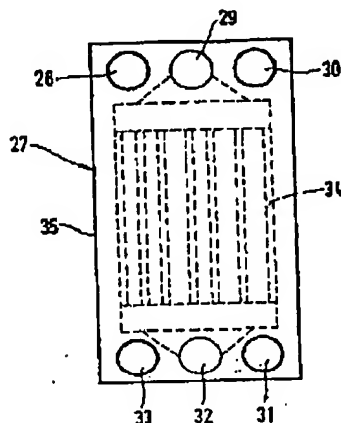
【図2】

Fig.2



【図3】

Fig.3

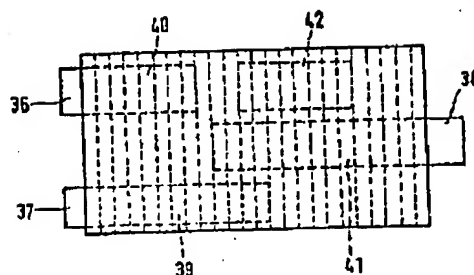


(6)

特許 3114097

【図 4】

Fig. 4



フロントページの続き

(72)発明者 デイトマル・ハイル
 ドイツ連邦共和国ヘレンハウゼン・イエ
 ツツハーフェルシュトラッセ35

(72)発明者 バルバラ・シュトローパー
 ドイツ連邦共和国ドルンシュタット・リ
 ンデンシュトラッセ29

(72)発明者 シュテフェン・ヴァーランド
 ドイツ連邦共和国シュトウトガルト・
 フアンゲルスバツハシュトラッセ3

(72)発明者 デトレフ・ツール・メゲーデ
 ドイツ連邦共和国ギルヒハイム/テツ
 ク・シュトウトガルト・シュトラッ
 セ84/4

(56)参考文献 特開 平10-236802 (J P, A)
 特開 平5-43201 (J P, A)
 特開 平5-47402 (J P, A)
 特開 平7-232901 (J P, A)
 特開 平7-126001 (J P, A)
 米国特許4746329 (U S, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁷, D B名)
 C01B 3/32 - 3/48
 H01M 8/06